

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-016057

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

---

(51)Int.Cl. H01L 21/312  
C09D 5/25  
C09D183/04  
C09D183/14  
H01L 21/768

---

(21)Application number : 2001-131769 (71)Applicant : LG CHEM INVESTMENT LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001 (72)Inventor : KOU MIN JIN  
NAMU HAI YONGU  
SHIN DONG SEOK  
MUUN MYUNGU SUN  
KANG JUNG WON

---

(30)Priority

Priority number : 2000 200022737 Priority date : 28.04.2000 Priority country : KR  
2000 200078658 19.12.2000 KR

---

(54) ULTRA-LOW DIELECTRIC POROUS WIRING INTERLAYER DIELECTRIC FOR SEMICONDUCTOR DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a porous low-dielectric interlayer dielectric, having pores of a diameter which is not larger than one nanometer.

SOLUTION: The method for manufacturing the ultra-low dielectric porous wiring interlayer dielectric for semiconductor element, having steps for forming pores in composite, is provided. The steps include a) a step for manufacturing a composite of a matrix resin and porous forming organic molecule, b) a step for coating the composite on a substrate, and c) a step for forming pores in the composite by removing organic molecule by heating the composite.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3571004

[Date of registration] 02.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-16057  
(P2002-16057A)

(43)公開日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド*(参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	5 F 0 3 3
	183/04	183/04	5 F 0 5 8
	183/14	183/14	
H 0 1 L 21/768		H 0 1 L 21/90	S

審査請求 有 請求項の数21 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-131769(P2001-131769)

(22)出願日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(31)優先権主張番号 2 0 0 0 - 2 2 7 3 7

(32)優先日 平成12年4月28日(2000.4.28)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 2 0 0 0 - 7 8 6 5 8

(32)優先日 平成12年12月19日(2000.12.19)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 501174033

エルジー ケム インベストメント エル  
ティーディー.

大韓民国 ソウル ヤングデウングポーク  
ヨイドーダング 20 エルジー ツイン  
タワー

(72)発明者 コウ ミン ジン

大韓民国 ソウル カングナム-ク カエ  
ポードング 185 ジュコング エービー  
ティー. 603-1202

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜およびその製造方法ならびにそれを用いた半導体素子

(57)【要約】

【課題】 ナノメートル以下の大きさの気孔を含有する多孔性低誘電率層間絶縁膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、a)マトリックス樹脂と気孔形成有機分子との複合体を製造する段階；b)前記複合体を基板上にコーティングする段階；およびc)前記複合体を加熱して有機分子を除去することによって、複合体内部に気孔を形成する段階を有する半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) マトリックス樹脂と気孔形成有機分子との複合体を製造する段階、  
 b) 前記複合体を基板上にコーティングする段階、および  
 c) 前記複合体を加熱して有機分子を除去することによって、複合体内部に気孔を形成する段階を有する半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項2】 前記マトリックス樹脂が、  
 化学式1： $R^1_m R^2_n Si X_{4-m-n}$  で示される有機シラン（式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素、アルキル、フッ素含有アルキルまたはアリールから選択される非加水分解性基であり； $X$ はハライド、アルコキシまたはアシルオキシから選択される加水分解性基であり； $m$ および $n$ は $0 \leq m+n \leq 3$ を満たす0~3の整数である）またはこれらの部分的に加水分解された縮合物と、

化学式2： $R^3_p Y_{3-p} Si-M-Si R^4_q Z_{3-q}$  で示される有機架橋（bridged）シラン（式中、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、アルキル、フッ素含有アルキル、アルケニルまたはアリールから選択される非加水分解性基であり； $Y$ および $Z$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、ハライド、アルコキシまたはアシルオキシから選択される加水分解性基であり； $M$ はアルキレン基またはアリレン基であり； $p$ および $q$ は0~2の整数である）、有機架橋（bridge）単位（ $Si-M-Si$ ）を有するサイクリックオリゴマー、またはこれらの部分的に加水分解された縮合物と、  
 これらの混合物とから構成される群より選択されることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項3】 前記化学式1中の $R^1$ および $R^2$ がそれぞれ独立に水素、アルキル基またはフェニル基であり、 $X$ がアルコキシ基であることを特徴とする請求項2に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項4】 前記有機シランは、テトラアルコキシシラン、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシランおよびこれらの混合物から構成される群より選択されることを特徴とする請求項2に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

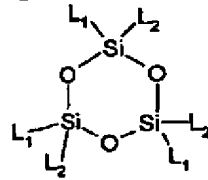
【請求項5】 前記有機架橋シランが、触媒存在下で $Si-H$ 含有シラン前駆体と脂肪族不飽和炭素（ $-CH=CH_2$ ）含有シランモノマーとのヒドロシリル化反応によって合成されることを特徴とする請求項2に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項6】 前記有機架橋単位（ $Si-M-Si$ ）を

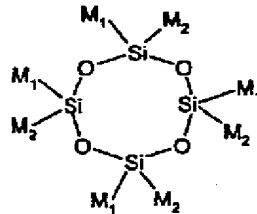
有するサイクリックオリゴマーが、シラン前駆体を含有するアルキルハライドのグリニャール反応によって合成されることを特徴とする請求項2に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項7】 前記有機架橋単位（ $Si-M-Si$ ）を有するサイクリックオリゴマーが、 $Si-H$ 含有シラン前駆体と下記環構造（I）および/または（II）を有するオリゴマーとのヒドロシリル化反応によって合成されることを特徴とする請求項2に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法：

【化1】



(I)



(II)

（前記式中、 $L_1$ はアルケニルであり、 $L_2$ は水素、アルキルまたはアリールであり、 $M_1$ はアルケニルであり、 $M_2$ は水素、アルキルまたはアリールである。）

【請求項8】 前記気孔形成有機分子が熱分解可能であることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項9】 前記気孔形成有機分子が200~500℃で分解可能な有機結合基を含有することを特徴とする請求項8に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項10】 前記段階a)が、水および触媒の添加後、有機溶媒中でマトリックス樹脂を部分的に加水分解および縮合し；熱分解可能な有機分子を有する気孔形成物質を部分的に加水分解されたマトリックス樹脂の縮合物に添加する段階；または、

水および触媒の添加後に有機溶媒中でマトリックス樹脂と熱分解可能な有機分子を有する気孔形成物質との混合物を部分的に加水分解および縮合する段階を有することを特徴とする請求項1に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項11】 マトリックス樹脂および気孔形成物質の混合物、またはマトリックス樹脂の部分的に加水分解された縮合物の分子量が重量平均分子量基準で500~1,000,000であることを特徴とする請求項10に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項12】 前記マトリックス樹脂が、  
化学式1： $R^1 \cdot R^2 \cdot SiX_{4-n}$  で示される有機シラン  
(式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ同一であっても異なっ  
ていてもよく、水素、アルキル、フッ素含有アルキルま  
たはアシルから選択される非加水分解性基であり； $X$   
はハライド、アルコキシまたはアシルオキシから選択さ  
れる加水分解性基であり； $m$ および $n$ は $0 \leq m+n \leq 3$   
を満たす0~3の整数である) またはこれらの部分的に  
加水分解された縮合物と、

化学式2： $R^3_p Y_{3-p} Si-M-SiR^4_q Z_{3-q}$  で示され  
る有機架橋シラン (式中、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ同一  
であっても異なっているとしてもよく、水素、アルキル、フ  
ッ素含有アルキル、アルケニルまたはアシルから選択さ  
れる非加水分解性基であり； $Y$ および $Z$ はそれぞれ同一  
であっても異なっているとしてもよく、ハライド、アルコキシ  
またはアシルオキシから選択される加水分解性基であ  
り； $M$ はアルキレンまたはアリレン基であり； $p$ および  
 $q$ は0~2の整数である)、有機架橋単位 ( $S i-M-S i$ )  
を有するサイクリックオリゴマー、またはこれら  
の部分的に加水分解された縮合物と、  
これらの混合物とから構成される群より選択されること  
を特徴とする請求項10に記載の半導体素子用超低誘電  
多孔性配線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項13】 前記気孔形成物質が、マトリックス樹  
脂と共有結合によって連結されるように、少なくとも一  
つのシロキサン官能基を末端に有することを特徴とする請求  
項12に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶  
縁膜の製造方法。

【請求項14】 前記段階c)が、  
複合体を150~350℃で加熱して、実質的な熱分解  
無しに硬化を実行する段階、および硬化された複合体を  
350~600℃で追加的に加熱して気孔形成物質の有機  
分子部分の熱分解を実行する段階を有することを特徴  
とする請求項1に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配  
線層間絶縁膜の製造方法。

【請求項15】 前記段階c)が、混合体を350℃乃  
至前記マトリックス樹脂の分解温度以下の温度で加熱し  
て混合体の硬化および気孔形成物質の有機分子部分の熱  
分解を同時に実行する段階を有することを特徴とする請  
求項1に記載の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶  
縁膜の製造方法。

【請求項16】 請求項1の方法によって製造されたこ  
とを特徴とする半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶  
縁膜。

【請求項17】 請求項2の方法によって製造されたこ  
とを特徴とする半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶  
縁膜。

【請求項18】 前記絶縁膜が3.3以下の誘電定数  
(誘電率)を有することを特徴とする請求項16に記載  
の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜。

【請求項19】 前記絶縁膜が20nm以下の平均気孔  
直径の気孔を有することを特徴とする請求項16に記載  
の半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜。

【請求項20】 半導体素子用超低誘電多孔性配線層間  
絶縁膜を有する半導体素子であって、前記絶縁膜が請求  
項1の方法によって製造されたことを特徴とする半導体  
素子。

【請求項21】 半導体素子用超低誘電多孔性配線層間  
絶縁膜を有する半導体素子であって、前記絶縁膜が請求  
項2の方法によって製造されたことを特徴とする半導体  
素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高密度、高速度、  
低消費電力など高性能を有する次世代半導体素子に必要  
な低誘電材料に関し、より詳しくは、ナノメートル以下  
の大きさの気孔を有する多孔性低誘電率層間絶縁膜およ  
びその製造方法ならびにそれを用いた半導体素子に関す  
る。

【0002】

【従来の技術】半導体産業においては、半導体素子の複  
雑性が増す傾向にあり、半導体集積回路素子、例えば、  
メモリおよび論理チップでの大規模化、高密度化が進ん  
でおり、また半導体素子の幾何学的寸法の減少およびよ  
り高い部品集積度が要求されている。このことは、配線  
数の増加および配線ピッチの減少を招き、配線密度を増  
加させるようになった。現在、論理プロセッサは、6  
~7配線層を有する高密度インターコネクタ(内部配  
線)を有し、インターコネクタ線幅は2005年頃まで  
には、0.1 $\mu$ mに減少することと予想される。

【0003】素子寸法が0.25 $\mu$ m未満に減少すること  
によって、静電容量(RC)カップリングによる伝播  
遅延、干渉現象および電力消費が深刻になった。より小  
さな配線寸法は、金属配線の抵抗を増加させ、また、狭  
い内部金属間隔は、金属配線間の容量を増加させる。従  
って、最少配線幅の減少によって素子の速度は増加する  
ものの、インターコネクタ遅延が全体遅延の主要原因に  
なっており、全体チップ性能を制限することになる。よ  
って、高速のチップを製造するためには、抵抗の低い導  
体および低誘電定数の絶縁材料を使用しなければならない。  
このような低誘電材料の使用は、電力消費および干  
渉現象を顕著に減少させることができる。

【0004】最近、いくつかの半導体素子製造業者等  
は、従来のアルミニウム配線の代わりに高い電気伝導性  
を有する銅を用いて20%以上性能を向上させた製品を  
市場に発表した。また、最近、低誘電性能を有する新た  
な材料の用途として、インターコネクタ内での利用に関  
心が向けられている。集積回路内インターコネクタ層間  
の低誘電膜に前記材料を用いることができれば、作動速  
度に及ぼす影響は、アルミニウムから銅への技術移転の

結果と同一のものとなるだろう。すなわち、例えば、絶縁材料の誘電定数が4.0から約2.5に変化すると、IC作動速度は約20%向上するだろう。

【0005】半導体集積回路素子内で使用される層間絶縁材料は、主にSiO<sub>2</sub>であって、これは一般に化学蒸着法(CVD)またはプラズマ強化技術を用いて形成され、半導体製作に関する多様なプロセッシング作業に耐えるために必要な機械的および熱的特性を有する。SiO<sub>2</sub>の相対誘電定数は、絶縁膜が形成される条件に応じて変化する。最低誘電定数を有するシリコン熱酸化フィルムの誘電定数は4.0である。フッ素原子をCVDによって付着された有機膜内に導入させることによって誘電定数を減少させようとする試みがあった。しかし、フッ素原子の多量導入は化学的、熱的安定性を減少させるため、実際の実行して得られる誘電定数は3.5である。フッ化化合物は、当面の溶液を提供することができるが、3以下の誘電定数を有する新たな絶縁材料への切替が要求される。

【0006】その一つの部類は有機ポリマーであって、その一部は3.0以下の誘電定数を有する。フッ素を有機ポリマー内に混入させると、誘電定数をさらに減少させることが知られている。しかし、殆どの有機ポリマーはオンチップ半導体絶縁に要求される物理化学的特性、特に熱的安定性および機械的特性(400~450℃の範囲の線製作温度に耐えるのに十分な特性)を有しない。殆どの有機ポリマーは450℃以上の温度で安定ではない。また、殆どの有機ポリマーは、低いガラス転移温度を有し、従ってその弾性が高温では顕著に減少し、非常に高い線膨脹係数を有する。半導体IC集積およびパッケージングプロセスの間に温度が450℃まで上昇するので、結果的に、熱的安定性および弾性が低く、線膨脹係数が高いと、素子の信頼性を劣化させることがある。

【0007】最近、有機ポリマーの熱的安定性の問題を解決するために、ゾルーゲル工程を利用した有機シリケートポリマーの開発が行われている。特に、有機成分(メチルのようなアルキル基)の側鎖がシロキサンボンドのバックボーンチェーンに結合された有機SOG(スピノンガラス)の層間絶縁材料としての使用が提案された。このような材料は従来のガラスより低い誘電定数、例えば約2.7~3.2を有する。

【0008】次世代の高性能および高密度素子開発のために、2.5以下の低い誘電定数を有する層間絶縁材料の開発が要求され、このためには、誘電定数が1である空気を、3.0~2.5の誘電定数を有する物質内に導入させることが要求される。プリンカ(Brinker)等は米国特許第4,652,467号明細書で基板上に多孔性誘電膜を形成する方法を提示した。前記方法は孔隙率および気孔の大きさを調節しながら多孔性膜を付着させるためにゾルーゲル技術を利用し、基板上に溶液を付着

してゲル化させた後、架橋結合させ、蒸発により溶媒を除去して密度を高めた誘電膜を形成する。前記方法によって形成された誘電膜は一般にキセロゲル(xerogel)と呼ばれ、一般に隔離されたセルというよりはインターコネクタされた(interconnected)気孔を有する。誘電膜は、典型的には、乾燥の間に永久膜の厚さが少なくとも20%減少し、10~50%の孔隙を有する。

【0009】サカモト(Sakamoto)等は米国特許第5,103,288号明細書で基板上に50~80%の孔隙を有する低密度誘電膜を製作する方法を報告した。この多孔性絶縁膜は、典型的には、酸性酸化物と塩基性酸化物との混合物を基板上に加え、熱処理して塩基性酸化物を沈殿させた後、塩基性酸化物を溶出させることによって形成される。しかし、そのような絶縁膜から全ての塩基性酸化物を溶出させることは難しく、ナトリウムおよびリチウムのような塩基性酸化物内への使用のために記述されたいくつかの元素が、電子装置を汚染させることがある。

【0010】グエン(Nguyen)等はChem.Mater.1999,11,3080-3085で、予備凝縮された有機シリケートおよび熱に対して不安定なポリマーを用いてオンチップ絶縁体用に有用な多孔性有機シリケートを製作する方法を記述している。この方法は、マトリックス材料と熱に対して不安定なポリマーとの混合物をスピニングした後、熱硬化してガラス化およびポリマーの分解を開始することを含む。前記有機シリケートの凝縮の間に微細相分離領域が形成される。しかし、気孔形成のために用いられたポリマーは、マトリックス樹脂に対する相溶性が低いので、相分離された領域が大きくなりやすく、ポリマー含量が増加すると不透明膜が形成され易い。また、ポリマーの使用のため極めて小さい寸法の気孔を生成することが難しく、分子量分布のため均一な大きさの気孔を形成することが難しい。

【0011】ミコシバ(Mikoshi)等は,Mat.Chem.,1999,9,591~598で、オングストローム(angstrom)スケール(大きさ)の気孔を有する多孔性膜の製造について記述している。メチル(トリシロキシシリル(trisiloxysilyl))単位およびアルキル(トリシロキシシリル)単位を含む共重合体をスピニングし、250℃で硬化して硬性有機ポリシリケートを提供する。その後、膜を450または500℃まで加熱して熱に対して不安定なアルキル基を除去し、置換体の大きさに相応する気孔を形成する。トリフルオロプロピル、シアノエチル、フェネチルおよびプロピル基が熱に対して不安定な置換体として見なされる。トリフルオロプロピル基のみが450または500℃の最終硬化温度の制限下で良好な性能を有し、他の置換体を含有する膜の場合は気孔が崩壊する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のよう

な従来の問題点を解決するためのものであって、半導体素子を高速化させ消費電力量を減少させることができ、金属配線の相互干渉現象を顕著に減らすことができる配線層間絶縁膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】本発明の他の目的は、ナノメートル以下の大きさの気孔を含有する超低誘電配線層間絶縁膜を製造する方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、相分離が減少した超低誘電配線層間絶縁膜の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は、

a) マトリックス樹脂と気孔形成有機分子との複合体を製造する段階、

b) 前記複合体を基板上にコーティングする段階、および

c) 前記複合体を加熱して有機分子を除去することによって、複合体内部に気孔を形成する段階を有する半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜の製造方法を提供するものである。

【0015】また、本発明は、前記方法によって製造された半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜を提供する。さらに、本発明は前記方法によって製造された半導体素子用超低誘電多孔性配線層間絶縁膜を有する半導体素子を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、例えば電子部品上に電気絶縁層として有用なナノ気孔 (nanopore) を有する均一な絶縁膜を形成することができる樹脂組成物として有用な低誘電樹脂組成物を提供する。本発明は下記成分

(a) および (b) を含む低誘電樹脂組成物およびその製造方法を提供する。本発明の樹脂組成物によって形成された低誘電膜は、最大3、3の誘電定数 (常数)、好ましくは3、0以下、より好ましくは2、7以下の誘電定数を有し、成分 (a) および (b) によって製造された硬化製造物は、化学反応に続いて行われる (に続いて) 成分 (b) の有機部分の除去によって均一に架橋結合されている。本発明の方法によると、従来の方法に比べて相分離が抑制されるので、優れた加工性を有し、イソトロピック (isotropic) 構造でかつ分子サイズの超小気孔を有する絶縁膜を形成することができる。

【0017】(a) 下記のものから構成される群より選択される少なくとも一つの化合物を含む有機シラン成分：

(a-1) 化学式1： $R^1_m R^2_n Si X_{4-m-n}$  で示される有機シラン (式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、アルキル、フッ素含有アルキルまたはアリールから選択される非加水分解性基であり；Xはハライド、アルコキシまたはアシルオキシから選択される加水分解性基であり；mおよびnは0 ≤

$m+n \leq 3$  を満たす0~3の整数である) またはこれらの部分的に加水分解された縮合物。

【0018】(a-2) 化学式2： $R^3_p Y_{3-p} Si-M-Si R^4_q Z_{3-q}$  で示される有機架橋 (bridged) シラン (式中、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、アルキル、フッ素含有アルキル、アルケニルまたはアリールから選択される非加水分解性基であり；YおよびZはそれぞれ同一であっても異なってもよく、ハライド、アルコキシまたはアシルオキシから選択される加水分解性基であり；Mはアルキレン基またはアリレン基であり；pおよびqは0~2の整数である)、有機架橋 (bridge) 単位 (Si-M-Si) を有するサイクリックオリゴマー、または (これらの) 部分的に加水分解された縮合物。

【0019】(b) 照射 (irradiation) と共に、または照射無しで熱硬化によって分解可能な有機分子を含有する気孔形成成分。本発明に用いられる前記成分 (a) として適したシラン化合物は、シリコン、酸素、炭素および水素を含むシラン前駆体、およびこれから製造される有機ポリシリケートフリーポリマーを含む。これは、好ましくは化学式1、化学式2で示される化合物、およびその混合物、またはこれから製造される有機シリケートフリーポリマーで構成される群から選択される。化学式1で、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのようなアルキル基、トリフルオロメチル、トリフルオロプロピルなどのようなフッ素含有アルキル基、ビニル、アリルなどのようなアルケニル基、またはフェニルのようなアリール基である。アルキル基は、線形であっても分枝状であってもよい。Xは独立に、塩素のようなハロゲン、メトキシ、エトキシまたはプロポキシのようなアルコキシ、アセトキシのようなアシルオキシなどの加水分解性基である。官能 (作用) 基  $R^1$ 、 $R^2$  および X は、特に制限されないが、 $R^1$  および  $R^2$  が独立に水素、アルキル基またはフェニル基であり、Xがアルコキシ基であることが好ましい。(a-1) 有機シランの例として、テトラアルコキシシラン、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシラン、およびこれらの混合物などが挙げられる。有機シラン前駆体の部分的に加水分解された縮合物は、水および触媒の添加後に有機溶媒の沸点以下の温度で所定時間モノマーまたはオリゴマーを有機溶媒中で反応させることによって得ることができる。化学式2で、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素またはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのようなアルキル基、トリフルオロメチル、トリフルオロプロピルなどのようなフッ素含有アルキル基、ビニルまたはアリルのようなアルケニル基またはフェニルのようなアリール基であり、Yお

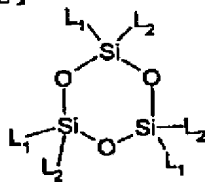
よびZは独立に、塩素のようなハライド、メトキシ、エトキシまたはプロポキシのようなアルコキシ、アセトキシのようなアシルオキシなどから選択される加水分解性基である。R<sup>3</sup>および/またはR<sup>4</sup>がアルケニル基である場合、これは下記のヒドロシリル化反応によってさらに架橋 (bridging) され得る。有機架橋単位であるMは、アルキレンまたはフェニレンであることができ、好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン、フェニレンまたはこれらの混合物である。

【0020】有機架橋 (bridged) シラン (または、有機架橋 (Si-M-Si) を有するサイクリックオリゴマー単位) の合成は、アルケニル含有シランのヒドロシリル化反応またはアルキルハライド含有シラン (シラン前駆体を含有するアルキルハライド) のグリニャール反応 (Grignard reaction) によって遂行できる。ヒドロシリル化は、触媒またはフリー (自由) ラジカル開始剤の存在下でSi-H基を含有するシラン前駆体と脂肪族不飽和炭素 (-CH=CH<sub>2</sub>) を含有するシラン前駆体 (またはシランモノマー) との間で反応が起こる。好ましい触媒は白金群金属含有触媒である。これは、シリコン結合水素原子と不飽和炭素-炭素結合との間のヒドロシリル化反応を実行しうるものとして知られた任意の触媒、例えば白金、パラジウム、オスmium、イリジウムおよびルテニウム (触媒) などであることができる。白金のような遷移金属触媒またはフリーラジカル開始剤は、用いられる特定触媒によって有効量で用いられる。

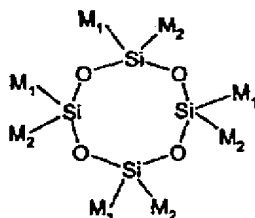
【0021】有機架橋 (Si-M-Si) を有するサイクリックオリゴマー単位は、触媒またはフリーラジカル開始剤存在下で、環構造 (I) および/または環構造 (I I) のヒドロシリル化反応、即ち、Si-H基を含有するシラン前駆体と脂肪族不飽和炭素 (-CH=CH<sub>2</sub>) を含有するサイクリックオリゴマー (I) および/または (I I) との添加反応によって合成することができる。

【0022】

【化2】



(I)



(I I)

【0023】前記式中、L<sub>1</sub>は独立に、ビニルまたはア

リルのようなアルケニルであり、L<sub>2</sub>は独立に水素、メチル、エチルなどのようなアルキル、またはフェニルのようなアリールであり、M<sub>1</sub>は独立にビニルまたはアリルのようなアルケニル基であり、M<sub>2</sub>は独立に水素、メチル、エチルなどのようなアルキル基またはフェニルのようなアリール基である。

【0024】気孔形成物質として用いられる成分 (b) は、放射線 (radiation) 分解可能 (放射線分解性) または好ましくは熱分解可能 (熱分解性) なものである。放射線分解可能な小さい分子は、放射線、例えば紫外線、X線 (X-ray)、電子ビーム等に露出することによって分解する。気孔形成物質として用いられる熱分解可能な小さい分子は、気孔形成物質が成分 (a) と共有結合によって連結されることができるよう末端に少なくとも一つのシリル官能基を有する。気孔形成物質成分 (b) は、成分 (a) から製造された部分的に加水分解された縮合物と混合することができ、また、これは成分 (a) の部分的に加水分解された縮合物の製造時に添加することもできる。気孔形成物質は、好ましくは末端にシリル基を有する有機分子である。気孔形成物質の有機部分は、エーテル含有有機分子、エステル含有有機分子、アミド含有有機分子、カーボネート基含有有機分子、カルバメート基含有有機分子、無水 (anhydride) 基含有有機分子、アミン基含有有機分子、エナミン基含有有機分子、イミン基含有分子、アゾ基含有有機分子、チオエーテル基含有有機分子、スルホン基含有有機分子、スルホキシド基含有有機分子、イソシアネート基含有有機分子、イソシアヌレート基含有有機分子、トリアジン基含有有機分子、酸性基含有有機分子、エポキシ基含有有機分子などのように200~500℃で分解され得る有機結合基を含有する任意の有機脂肪族および/または芳香族炭化水素であることができる。有機結合基は、分子鎖 (チェーン) 内および/またはサイクリック構造内に存在することができる。成分 (b) の有機部分は、一つの官能 (作用) 性結合基または二つ以上の官能基を組み合わせて含有することができる。成分 (b) のシラン部分は、成分 (a) と反応する少なくとも一つの官能基を有する。好ましい官能基は、アルコキシ (メトキシ、エトキシ、プロポキシなど)、アシルオキシ (アセトキシ)、ヒドロキシルまたはハライド (塩素) である。

【0025】前記成分 (a) と (b) との間の架橋反応は、溶液状態で行うこともでき、コーティングフィルム形成中に行うこともできる。本発明では、成分 (a) または成分 (a) および (b) の混合物が、水および触媒の添加後に有機溶媒中で部分的に加水分解され縮合される。架橋反応が溶液状態で部分的に起こって均一に分布した共重合体を形成する場合、成分 (b) は成分 (a) の加水分解および縮合のいずれの状態でも添加することができる。また、成分 (b) は、コーティング膜形成前

10

20

30

40

50

に成分(a)の部分的に加水分解された縮合物に添加することもできる。

【0026】使用可能な溶媒は、組成物を溶解して成分(a)と(b)との均質液体混合物を形成する、任意の試薬またはその混合物を含む。成分(a)または成分(a)と(b)との混合物の加水分解および縮合に用いられる溶媒は、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサンなどのような脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン、ナフタレンなどのような芳香族炭化水素溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどのようなアルコール溶媒；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチルエーテル、n-プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジグリム、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのようなエーテル溶媒；エチルホルムエート(ethyl formate)、メチルアセテート、エチルラクテート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテートなどのようなエステル溶媒および；N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミドなどのようなアミド溶媒を含む。加水分解および縮合に用いられた溶媒が反応後に完全に除去されることにより、油状または粉末状の有機シリケートポリマーが得られ、これは膜形成溶媒内に溶解されて用いられ、加水分解および縮合に用いられる有機溶媒が直接的に膜形成のために用いられることができる。

【0027】触媒として、酸または塩基を用いることができる。本発明に用いられる触媒の例としては、塩酸、フッ酸、硝酸、硫酸、リン酸などのような無機酸；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、酪酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などのような有機酸；アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのような無機塩基；ピリジン、ピペラジン、ピペリジン、コリン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミンなどのような有

機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物および塩触媒のようなその他の触媒も本発明で使用することができる。触媒の使用量は、一般に、成分(a)1モル当りまたは成分(a)と(b)との合計の1モル当り1モル以下であり、好ましくは0.5モル以下である。酸および塩基触媒は、単独で、または組合わせて用いることができる。

【0028】生成物が所望の分子量を有するように製造される限り、反応温度については特別の制限はない。温度は、好ましくは用いられる有機溶媒の沸点以下であり、結果として、生成される加水分解生成物の分子量調節のために0~80℃であることが好ましい。加水分解時の反応時間に対する特別の制限はなく、反応は生成物が所定の分子量を有する時点で完結することができる。大概、成分(a)または成分(a)と(b)との混合物の部分的に加水分解された縮合物の分子量は、重量平均分子量として500~1,000,000の範囲内に設定するのが好ましい。成分(a)または成分(a)と(b)との混合物の部分的に加水分解された縮合物の分子量が500未満である場合には、均一なコーティング膜の形成が難しく、成分(a)または成分(a)と(b)との混合物の部分的に加水分解された縮合物の分子量が1,000,000より大きい場合には縮合ポリマーは不溶性になる。溶液内固形成分濃度は、樹脂成分(a)および成分(b)の合計として所望の溶液粘度またはコーティング膜厚さの観点で固形成分が溶解される範囲内で適切に選択されることができる。

【0029】本発明の第2段階で、部分的に予備縮合された有機シリケート成分(a)および成分(b)の混合物、または成分(a)と(b)との混合物の共縮合物を含有する樹脂組成物がスピコート法などにより基板に加えられた後、加熱および乾燥されて溶媒が蒸発する。ここで、組成物は、スピコート法、ディップコーティング、スプレーコーティング、流動コーティング、スクリーンプリンティングなどのような当業者に公知である方法によって適用される。コーティング法は、コーティングされる基板の形状、要求される膜厚、平坦度等によって適切に選択することができる。本発明の組成物を半導体素子用層間絶縁膜に適用しようとする場合には、スピコート法が、膜厚さの平面内分布が均一であって、下地に凹凸があっても表面が平坦になるので好ましい。コーティングの厚さは、下地の凹凸程度に応じて、望ましい状態たとえば平坦な表面が得られるように、スピコート速度および固形成分濃度によって調節することができる。本発明の方法によって製造されたコーティングは、金属またはセラミックのような任意の基板上に有用であるが、特に光電子デバイス(opto-electronic device)、光電池、3-Dデバイス、シリコンオン絶縁体デバイス(silicon-on insulator device)、超格子(super lattice)デバイスなどを含む半導体部品製

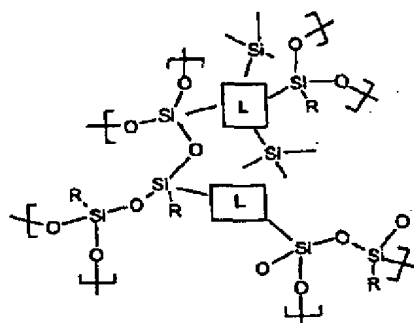


造用電子基板上に有用である。

【0030】本発明の最後の段階は、縮合された有機ポリシリケートマトリックス内に架橋結合された成分

(b)の有機分子部分の熱分解を実行するのに十分な温度で加熱することを含む。加熱は1段階工程または多段階工程として遂行されることができる。多段階工程では、樹脂組成物がまず昇温により加熱されて多量の熱分解無しに硬化を起こす。一般に、この温度は約150~350℃の範囲内でありうる。その次に、硬化された組成物が追加的に加熱されて成分(b)の所定の有機分子部分の熱分解を起こす。一般に、熱分解段階は、350~約600℃の温度範囲、好ましくは350~500℃の温度範囲内で遂行されるのが好ましい。組成物を適切な放射線(radiation)に露出させることによって光化学的に不安定な有機分子が分解される光分解を起こすことができる。単一段階加熱工程では、350℃より大きく有機シリケート樹脂の分解温度以下の温度範囲内で加熱することにより、樹脂組成物の硬化および成分(b)の有機分子部分の熱分解が同時に起こる。

【0031】対流式オープン(convection oven)、迅速な熱工程、高温プレートまたはマイクロウエーブエネルギー輻射の利用のような、任意の加熱方法を用いることができる。用いられる方法は、膜を所望の温度で迅速



【0034】ここでLは気孔を作ための成分(b)の有機分子部分である。本発明を例証するために、以下の実施例を提供する。下記の詳細な製造例は、本発明の範囲内であって、本発明を例示するために提供され、より一般的な方法は前述の通りである。これらの例は、例証の目的にのみ提示されるもので、本発明の範囲を制限するためのものではない。

【0035】

【実施例】気孔形成物質の製造

実施例1

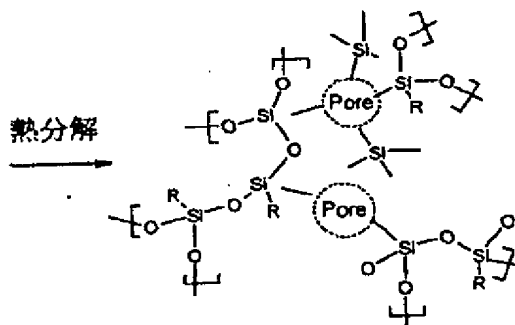
20μlの白金触媒(Kartedt cat.)を1.5gのペンタエリスリトールテトラアクリレート(テトラマー(tetramer))に添加し、約15分間反応させた後、5.8mlのトリメトキシシランを加えて反応を10時間続けた。NMRスペクトルで反応を確認し、残留シランを真空下45℃で除去した。

に加熱することができなければならない。コーティングが加熱されて硬化および分解される時間の持続は、加熱の間の環境、加熱される温度、加熱される速度および膜厚に依存する。より高い硬化温度および/またはより高い硬化環境内酸素濃度では、硬化および分解時間がさらに短い。一般に、コーティングは、硬化温度および分解温度で1秒~4時間加熱される。加熱はいずれの環境でも行われることができるが、窒素、アルゴン、ヘリウム下または真空状態のような不活性環境が好ましい。

【0032】成分(b)の有機分子部分の熱分解によってナノ多孔性誘電組成物(多孔性低誘電絶縁膜)が形成される。“ナノ多孔性”という用語は、本発明の誘電組成物が、約20nm以下、好ましくは約0.3nm~10nm、より好ましくは約0.3nm~5nmの平均気孔粒径(直径)の気孔を有することを意味する。本発明の誘電組成物は、25℃で3.3以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.7以下の誘電定数を有する。誘電組成物は約5~70体積%、好ましくは5~50体積%の気孔を含む。誘電組成物は、下記[構造式1]のように変化し、光学的に透明で、イソトロピック構造を有する。

【0033】

【化3】



【0036】実施例2

トリアリル1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオンを用いたこと以外は、実施例1と同じ方法によってトリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート(tris[3-(trimethoxysilyl)propyl]isocyanurate)を製造した。

【0037】気孔形成物質を含有する複合体有機シリケートおよび多孔性誘電膜の製造

実施例3

5.73gのメチルトリメトキシシランおよび1.14gのピストリメトキシシリルエタンを15mlのテトラヒドロフラン溶媒と混合し、温度を5℃に下げた。混合溶液に、1.2mlの蒸留水で希釈した2N塩酸0.7mlを攪拌しながら徐々に加えた。一晚70℃で反応させた後、溶液を室温に冷却し、その後、トルエンで希釈し蒸留水でpHが中性になるまで洗浄した。得られた有

機層に硫酸マグネシウムを導入して残留水を完全に除去し、得られた有機層から有機溶媒を真空オープン内で完全に除去した。

【0038】ここで得られた粉末と実施例2の方法によって得られた生成物とをメチルイソブチルケトン内で溶解させた。得られた溶液を濾過して不純物を除去し、スピンコーティングして薄膜を得て、窒素雰囲気下、250℃および450℃で各々2時間硬化して誘電膜を製造した。結果として生成される多孔性誘電膜は、気孔形成物質無しに製造されたものよりはるかに低い誘電定数を有し、ナノメートル以下の気孔を有する。

#### 【0039】実施例4

7.6mlのメチルトリメトキシシラン、0.9mlのテトラメトキシシラン、4.05mlの蒸溜水および15mlのテトラヒドロフランを室温で混合した後、0.8mlの2N塩酸を攪拌しながら徐々に加えた。一晚70℃で反応させた後、溶液を室温に冷却し、その後、トルエンで希釈し、pHが中性になるまで水で洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを導入して残留水を完全に除去し、得られた有機層から有機溶媒を真空オープン内で完全に除去した。

【0040】ここで得られた粉末と実施例2の方法によって得られた生成物とをメチルイソブチルケトン中で溶解した。得られた溶液を濾過して不純物を除去し、スピンコーティングして薄膜を得て、窒素雰囲気下、250℃および450℃で各々2時間硬化して誘電膜を製造した。実施例3と実質的に同一な結果が得られるであろう。

#### 【0041】実施例5

10 $\mu$ lの0.1M白金触媒および1.0mlの2,4,6,8-テトラビニル-2,4,6,8-テトラメチルシロキサンを混合して完全に乾燥させた反応容器内で室温で約15分間反応させた後、3.15mlのトリエトキシシランを導入して反応を50℃窒素雰囲気下で数時間続けた。残留反応物を真空下で完全に除去し、反応の完結をNMRスペクトルで確認した。

【0042】40mlのテトラヒドロフランおよび19mlのメチルトリメトキシシランを他の容器内で混合して窒素雰囲気下で温度を5℃に下げた。混合溶液に、10.24mlの蒸溜水および2.1mlの2.0N塩酸を攪拌しながら徐々に加えた。その次に、ヒドロシリル化生成物2.1mlを徐々に添加した。一晚70℃で反応させた後、溶液を室温に冷却し、その後、トルエンで希釈しpHが中性になるまで水で洗浄した。得られた有

機層に硫酸マグネシウムを導入して残留水を完全に除去し、得られた有機層から有機溶媒を真空オープン内で完全に除去した。

【0043】前記のようにして得られた粉末と実施例2の方法によって得られた生成物とをメチルイソブチルケトン中に溶解した。得られた溶液を濾過して不純物を除去し、スピンコーティングして薄膜を得て、窒素雰囲気下、250℃および450℃で各々2時間硬化して誘電膜を製造した。実施例3と実質的に同一な結果が得られるであろう。

#### 【0044】実施例6

7.6mlのメチルトリメトキシシラン、2.5mlのテトラメトキシシラン、および実施例1の方法によって得られた生成物5.0mlを25mlのポリエチレングリコールモノメチルエーテル中で、室温で混合した後、0.25mlのマレイン酸および4.5mlの蒸溜水を、混合物に攪拌しながら徐々に加えた。結果として生じた混合物を50℃で1時間反応させ、70℃で数時間20mlのメチルイソブチルケトンを加えながらさらに反応させた。結果として生じる溶液を濾過して、不純物を除去し、スピンコーティングして薄膜を得て、窒素雰囲気下、250℃および450℃で各々2時間硬化して誘電膜を製造した。

【0045】実施例3と実質的に同一な結果が得られるであろう。

#### 実施例7

7.6mlのメチルトリメトキシシラン、2.5mlのテトラメトキシシラン、および実施例1の方法によって得られた生成物5.0mlを室温で25mlのポリエチレングリコールモノメチルエーテル中に混合した後、0.25mlのアセト酸および4.5mlの蒸溜水を混合物に攪拌しながら徐々に加えた。得られた混合物を50℃で1時間反応させ、70℃で数時間20mlのメチルイソブチルケトンを加えながら追加的に反応させた。得られた溶液を濾過して不純物を除去し、スピンコーティングして薄膜を得て、250℃および450℃で各々2時間反応させて誘電膜を製造した。

【0046】実施例3と実質的に同一な結果が得られるであろう。

#### 【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明によって製造された低誘電多孔性配線層間絶縁膜では、相分離が減少し、優れた加工性、イソトロピック構造およびナノメートル以下の非常に小さな気孔を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

タームコード (参考)

H 0 1 L 21/90

Q

(72)発明者 ナム ハイ ヨング  
 大韓民国 チュングチェオングブクドー  
 チェオングジューシティ ヘウングダッ  
 クーク ボクダエ 2-ドング ポスング  
 エーピーティー, 103-407

(72)発明者 シン ドング セオック  
 大韓民国 ソウル ソングパーク シンチ  
 ェオン-ドング 17-2 シヨング エー  
 ピーティー, 48-207

(72)発明者 ムーン ミュング スン  
 大韓民国 ダエジェオン-シティ セオー  
 ク ドンサン 2-ドング ドングジ  
 エーピーティー, 104-1306

(72)発明者 カング ジュング ウォン  
 大韓民国 ソウル ノウォン-ク ハキー  
 ドング クック-ドング エーピーティ  
 ー, 2-306

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL022 DL031 DL032  
 DL161 DL162 NA12 PB09  
 5F033 QQ74 RR29 SS22 WW01 WW09  
 XX24 XX27  
 5F058 AA10 AC03 AF04 AG01